

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004791

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-079818
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 8 1 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 7 9 8 1 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社東京大学TLO
エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 CAP03002
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01C 7/115
H01C 10/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都文京区千駄木3-13-7
【氏名】 高木 英典

【発明者】
【住所又は居所】 東京都多摩市豊ヶ丘2-6-5-301
【氏名】 中村 吉伸

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県西脇市野村町1792-45
【氏名】 藤原 宏平

【特許出願人】
【識別番号】 899000024
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング6階
【氏名又は名称】 株式会社先端科学技術インキュベーションセンター

【代理人】
【識別番号】 100103447
【弁理士】
【氏名又は名称】 井波 実

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 112738
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0110003

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正又は負の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって導電性又は半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子。

【請求項 2】

前記第 1 の物質は、正の抵抗温度係数を有し、動作温度以下で $100\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下の物質である請求項 1 記載の素子。

【請求項 3】

正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子であって、第 1 の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第 1 の層と第 2 の層との界面が p n 障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

【請求項 4】

正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって導電性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子であって、第 1 の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第 1 の層と第 2 の層との界面がショットキー障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

【請求項 5】

前記第 1 の物質は、強相関電子系物質から選ばれる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の素子。

【請求項 6】

前記第 1 の物質は、バナジウム酸化物 ($V(1-x)M_x)_2O_3$ (M は Cr 又は Ti、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS(2-y)Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン (以下、「BEDT-TTF」と略記する場合がある) 塩、及びマンガン酸化物 ($M'(1-z)M''_z)MnO_3$ (M' はアルカリ土類元素、M'' は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$) からなる群から選ばれる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の素子。

【請求項 7】

前記第 1 の物質は、バナジウム酸化物 ($V(1-x)M_x)_2O_3$ (M は Cr 又は Ti、 $0 \leq x \leq 0.2$) である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の素子。

【請求項 8】

前記第 2 の物質は、n 型半導性酸化物、p 型半導性酸化物、及び p 型又は n 型元素半導体からなる群から選ばれる請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の素子。

【請求項 9】

前記第 2 の層は、その厚さが 1000 nm 以下である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の素子。

【請求項 10】

サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって導電性又は半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなることを特徴とするサーミスタ装置。

【請求項 11】

サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子であって、第 1 の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第 1 の層と第

2の層との界面がp n障壁あるいはショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

【請求項12】

サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がp n障壁あるいはショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 サーミスタ素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気又は電子機器の制御に利用される、温度センサ、赤外線センサ、過電流防止素子、温度調節素子、及び温度スイッチに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、高温で絶縁性及び低温で伝導性を示す、正の抵抗温度特性（いわゆる「PTC（Positive Temperature Coefficient）」特性）を示す素子として、1）強誘電体であるBaTiO₃にLa、Gdなどの希土類元素をドーブした半導性BaTiO₃ PTCサーミスタ素子や2）マトリクスとしての有機ポリマー材料にフィラーとしての導電性カーボンブラックを分散させたPTC素子が提案され（特許文献1参照）、各種の電気・電子機器に用いられている。

これらのPTC素子においては、次のような問題を有していた。即ち、1）においては、低抵抗状態が半導体であるため抵抗が大きい。2）においては、温度上昇と共に、マトリクスである有機ポリマーが膨潤し、フィラーであるカーボンブラック粒子間の距離が離間することにより、高温で抵抗が高くなる原理を用いたものであり、温度変化に対する応答は、有機ポリマーの膨潤に依存するため、温度変化への高速応答性が劣る、などという問題を有していた。

【0003】

一方、遷移金属酸化物及び硫化物、並びに分子性導体の中には温度とともに、伝導体（金属）から絶縁体へと変化する物質が多数存在する。例えば、(V, M)₂O₃（M＝Crなどの遷移金属元素）、NiS_{2-x}Se_x、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン（以下、「BEDT-TTF」と略記する場合がある）塩などがそのような特性、即ちPTCサーミスタ特性を示す。これらの物質を応用したサーミスタは、繰り返し動作可能、電子スイッチとして高速動作、元素組成の精密制御により動作温度を極低温から高温まで自由に制御、といった優れた特徴が期待される。しかしながら、i）抵抗温度係数が正の転移をする物質系は希であり、またその場合であってもii）動作温度時のON/OFF比が小さい、即ち動作温度前後の抵抗の差違が小さいことが難点である。

【特許文献1】 特開平8-19174号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで、本発明の目的は、温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度前後のON/OFF比が大きいサーミスタ素子を提供することにある。

また、本発明の目的は、小型であって、温度に対しての高速応答性を有し、動作温度が可変制御可能であり、且つ動作温度前後のON/OFF比を可変制御可能であるサーミスタ装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、以下の発明により、上記課題を解決できることを見出した。

<1> 正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子。

<2> 上記<1>において、第1の物質は、正の抵抗温度係数を有し、動作温度以下において100mΩcm以下の物質であるのがよい。

【0006】

<3> 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサー

ミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がp n障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

【0007】

<4> 正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がショットキー障壁へと変化する、上記サーミスタ素子。

【0008】

<5> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、第1の物質は、強相関電子系物質であるのがよい。

<6> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V(1-x)M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS(2-y)Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガン酸化物($M'(1-z)M''_z)MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$)からなる群から選ばれるのがよい。

<7> 上記<1>～<6>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V(1-x)M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)であるのがよい。上記xの範囲($0 \leq x \leq 0.2$)により、前記サーミスタ素子の転移温度 T_{M-I} が200～600K、好ましくは300～400K、より好ましくは340～370Kの範囲内であるのがよい。

【0009】

<8> 上記<1>～<7>のいずれかにおいて、第2の物質は、n型半導性酸化物、p型半導性酸化物、及びp型又はn型元素半導体からなる群から選ばれるのがよい。

<9> 上記<8>において、n型半導性酸化物は、ZnO、In-Sn酸化物(ITO)、及びSrTiO₃からなる群から選ばれるのがよい。

<10> 上記<8>において、p型半導性酸化物は、SrCu₂O₂、NiO、CuO、 $La_xSr_{2-x}CuO_4$ ($0 < x < 0.2$)、及びEuTiO₃からなる群から選ばれるのがよい。

<11> 上記<8>において、p型又はn型元素半導体は、Siであるのがよい。

<12> 上記<1>～<11>のいずれかにおいて、第2の層は、その厚さが1000nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

【0010】

<13> サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなることを特徴とするサーミスタ装置。

<14> 上記<13>において、第1の物質は、正の抵抗温度係数を有する物質であるのがよい。

【0011】

<15> サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がp n障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

【0012】

<16> サーミスタ素子；及び該サーミスタ素子に印加される電圧を制御する電圧制

御手段を有するサーミスタ装置であって、前記サーミスタ素子は、正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性を有する第2の物質からなる第2の層とからなるサーミスタ素子であって、第1の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第1の層と第2の層との界面がショットキー障壁へと変化することを特徴とするサーミスタ装置。

【0013】

<17> 上記<13>～<16>のいずれかにおいて、強相関電子系物質であるのがよい。

<18> 上記<13>～<16>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガン酸化物($M'(1-z)M''_z)MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$)からなる群から選ばれるのがよい。

<19> 上記<13>～<18>のいずれかにおいて、第1の物質は、バナジウム酸化物($V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)であるのがよい。上記xの範囲($0 \leq x \leq 0.2$)により、前記サーミスタ素子の転移温度 T_{M-I} が200～600K、好ましくは300～400K、より好ましくは340～370Kの範囲内であるのがよい。

【0014】

<20> 上記<13>～<19>のいずれかにおいて、第2の物質は、n型半導性酸化物、p型半導性酸化物、及びp型又はn型元素半導体からなる群から選ばれるのがよい。

<21> 上記<20>において、n型半導性酸化物は、 ZnO 、 $In-Sn$ 酸化物(ITO)、及び $SrTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<22> 上記<20>において、p型半導性酸化物は、 $SrCu_2O_2$ 、 NiO 、 CuO 、 $La_xSr_{2-x}CuO_4$ ($0 < x < 0.2$)、及び $EuTiO_3$ からなる群から選ばれるのがよい。

<23> 上記<20>において、p型又はn型元素半導体は、Siであるのがよい。

<24> 上記<13>～<23>のいずれかにおいて、第2の層は、その厚さが100nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度時のON/OFF比が大きいサーミスタ素子を提供することができる。

また、本発明により、小型であって、温度に対しての高速応答性を有し、動作温度が可変制御可能であり、且つ動作温度時のON/OFF比を可変制御可能であるサーミスタ装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のサーミスタ素子は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層と、該第1の層に直接積層される第2の層であって導電性又は半導性を有する第2の物質からなる第2の層とからなる。

【0017】

本発明のサーミスタ素子の代表的な構成例を図1に示す。図1において、サーミスタ素子1は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなる第1の層2、及び該第1の層2上に直接積層される第2の層3のみからなる。

本発明のサーミスタ素子において、第1の層は、正又は負の抵抗温度係数を有する第1の物質からなり、好ましくは正の抵抗温度係数を有する第1の物質からなるのがよい。

【0018】

第1の物質は、強相関電子系物質から選ばれるのがよい。ここで「強相関電子系物質」とは、物質内を伝導する電子同士の相互作用が強い系で、その効果により金属―絶縁体の相転移を生じる物質群を意味する。例えば、第1の物質は、バナジウム酸化物 ($(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$)、 $NiS_{(2-y)}Se_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.67$)、BEDT-TTF塩、及びマンガノ酸化物 ($(M'_{(1-z)}M''_z)MnO_3$ (M'はアルカリ土類元素、M''は希土類元素、 $0 \leq z \leq 0.6$) からなる群から選ばれるのがよく、好ましくはバナジウム酸化物 ($(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (MはCr又はTi、 $0 \leq x \leq 0.2$) であるのがよい。これらの物質は、焼結体（多結晶体）であっても単結晶であっても、その形態には限定されない。第1の層はその厚さが特性に与える影響は少ないが、素子内部における電力損を抑えるために好ましくは1000nm以下であるのがよい。

【0019】

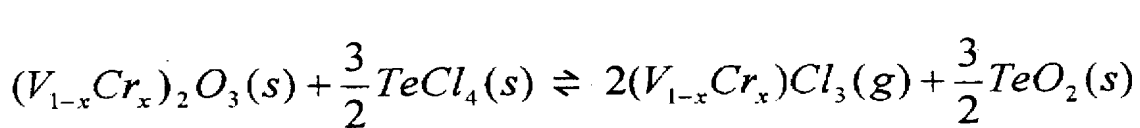
第1の物質は、従来の方法、例えばアーク溶融法により調製することができる。また、第1の物質の単結晶は、化学気相輸送法により調製することができる。ここで、「化学気相輸送法」とは、第1の物質の多結晶粉末を塩化テルル ($TeCl_4$) などの輸送剤と共に、石英管などに真空封管し、温度勾配をつけることにより、第1の物質の単結晶を得る方法である。

【0020】

例えば、第1の物質として ($V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ を用い、輸送剤として塩化テルル ($TeCl_4$) を用いる場合、以下の化学式に示す平衡可逆反応により、($V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ の単結晶を得ることができる。即ち、以下の化学式の右方向の反応に示すように、塩化テルル ($TeCl_4$) と反応した固体の ($V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ は、気体状の ($V_{1-x}Cr_x)Cl_3$ となり、石英管内を移動する。移動した気体状の ($V_{1-x}Cr_x)Cl_3$ は、温度勾配を付けて低温とした箇所で、左方向の反応が生じ、($V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ が再結晶化される。このように、気化・固化を繰り返しながら、結晶がゆっくりと成長し、1～10mmサイズの単結晶を得ることができる。なお、得られる単結晶の大きさ及び質は、輸送剤の種類、密度、温度勾配の設定、調製時間などに依存する。

【0021】

【化1】



【0022】

本発明のサーミスタ素子において、第2の層は、導電性又は半導性を有する第2の物質からなるのがよい。第2の物質として、例えばZnO、In-Sn酸化物 (ITO)、 $SrTiO_3$ などのn型半導性酸化物； $SrCu_2O_2$ 、NiO、CuO、 $La_xSr_{2-x}CuO_4$ ($0 < x < 0.2$)、 $EuTiO_3$ などのp型半導性酸化物；及びSiなどのp型あるいはn型元素半導体を挙げることができるが、これらに限定されない。

第2の層は、その厚さが1000nm以下、好ましくは100nm以下であるのがよい。

【0023】

図2は、図1の本発明のサーミスタ素子1の抵抗を測定する際の模式図を示す。図2中、サーミスタ素子1の第1の層2及び第2の層3上に、それぞれオーミック電極を形成する。第1の層2上にはInからなるオーミック電極5を形成し、且つ第2の層3上にはAuからなるオーミック電極6を形成する。7及び8は、電極又は電線である。

第1の層2を構成する第1の物質が、正の抵抗温度特性 (PTC特性) を有する場合を

以下に説明する。

【0024】

第1の層2を構成する第1の物質が、いわゆる転移温度 T_{M-I} より低温である場合、第1の物質は金属状態であるため、第1の層2と第2の層3との間に電位障壁は形成されず、オーミック電極5及び6間の抵抗は、第2の層の抵抗に依存し、ほぼ第2の層の抵抗と同じ値となる。第2の層の膜厚を調節することにより、ON状態（低抵抗状態）でのサーミスタ素子1の抵抗が制御できる。

【0025】

一方、温度上昇により転移温度 T_{M-I} より高温となると、第1の層2を構成する第1の物質（サーミスタ物質）が導電性から絶縁性へと変化する。第1の層と第2の層との界面における抵抗（界面抵抗）は、サーミスタ物質の抵抗変化よりもはるかに増幅されたON/OFF比を示す。なぜならば、つぎのような状況が生じるからである。即ち、界面において第1の物質（サーミスタ物質）が半導性又は絶縁性となると、界面から数百～数千Åの範囲で、第2の物質が半導体である場合にはpn障壁が形成されるか、又は第2の物質が金属の場合にはショットキー障壁が形成される。界面を通過する電子にとって高さ0.5～2eV程度の非常に高い電位障壁が形成されるため、キャリアの移動が阻害され、みかけの抵抗は増大するからである。

【0026】

図3は、第2の物質が半導体である場合であって、転移温度 T_{M-I} より高温となり第1の物質が絶縁性又は半導体を示す場合に、pn障壁が形成されることを示す図である。図3に示す状態において、逆バイアス印加下では、C-B間の電子移動は困難となり、これが全体抵抗を支配する。したがって、上述のように、界面抵抗が本発明のサーミスタ素子の抵抗となり、該抵抗の動作温度前後の変化（ON/OFF比）は、第1の物質単独のON/OFF比よりも遙かに大きくなる。

【0027】

図3に示すようなpn接合の場合、電位障壁高は、印加電圧に依存し、それが実抵抗と正の相関がある。したがって、本発明のサーミスタ素子と該素子に印加される電圧を制御する電圧制御手段を有する装置を形成した場合、該装置によって、電位障壁高、即ち該装置のON/OFF比を制御することができる。

【0028】

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0029】

第2の層としてZnO（厚さ：400nm）を用い、該ZnO上に第1の層として（ $V_{0.988}Cr_{0.011}$ ） $2O_3$ 多結晶体をアーク溶融法により作製・形成し、（ $V_{0.988}Cr_{0.011}$ ） $2O_3$ /ZnO接合型サーミスタ素子A-1を得た。この素子A-1について、電流－電圧特性（I－V特性）の温度変化を測定した。

素子A-1のI－V特性は、（ $V_{0.988}Cr_{0.011}$ ） $2O_3$ の相転移点（ $T_{M-I}=290K$ ）以下で線形であり、290K以上では非線形性を示す。図4は、290K以下の素子A-1のI－V特性として250Kでの結果と、290K以上でのI－V特性として306Kの結果とを示す。これらのことから、素子A-1の第1及び第2の層の界面に電位障壁が形成されていることがわかる。素子A-1のI－V特性は、290K以上の温度において（例えば図4の306Kでの結果）は、0.7V付近まで界面を通過する電流がオーミック特性から外れ、 $I=V^\alpha$ で表される非線形性を示す。この系の相転移点（ T_{M-I} ）以上の温度において印加電圧0.7V付近まで電流が電圧に対して指数関数的に増大し、界面に0.7eV程度の電位障壁が形成されていることがわかる。

【0030】

（比較例1）

実施例1で用いた（ $V_{0.988}Cr_{0.011}$ ） $2O_3$ （厚さ：0.3mm）を単体と

して用い、サーミスタ素子A-2とした。素子A-2の抵抗測定は、通常のレジスタンスブリッジを用いる交流2端子法を用いた。図5に、実施例1の素子A-1（図5中、「●」で示す）と比較例1の素子A-2（図5中、「○」で示す）との抵抗-温度曲線を比較した図を示す。

【0031】

図5からわかるように、素子A-2は、290～293 K付近においての抵抗変化がわずかである。一方、素子A-1は、約1桁の抵抗変化を示している。また、その抵抗変化も従来のBaTiO₃系PTCサーミスタと比較して、狭い温度範囲（2～3 Kの範囲）で急激に生じている。これから、本発明のサーミスタ素子が、有用であることがわかる。

【実施例2】

【0032】

<原料粉末の調製>

市販V₂O₃粉末は保存中に酸化され組成がずれているため、還元雰囲気下（Ar：H₂=95：5（体積比））で900℃、5時間、加熱還元処理し正規組成に戻した。組成をX線回折で確認した。

【0033】

<多結晶粉末の合成>

硝酸クロム九水和物を化学量論量（1mol%）秤量し、V：Cr=99：1（atom%）となるように、アセトンを用いた湿式混合で還元済V₂O₃粉末と良く混ぜた。混合後、還元雰囲気下（同上）で900℃、10時間焼成し、固相反応により多結晶粉末を得た。その後、再び良く混合した。

【0034】

<単結晶の育成>

全長200mm、径12.5mmの石英管に、得られた多結晶粉末0.6g及び輸送剤としての塩化テルル（TeCl₄）を添加し、真空封管（1×10⁻²Pa程度）した。なお、塩化テルルの量は、石英管容積1cc当り5mgとした。石英管の一端が1050℃、他端が950℃となるように管状炉の温度を設定し、温度勾配により単結晶を育成した。一週間かけて育成した単結晶を石英管から取り出し、表面に付着した塩化テルルを除くために希塩酸で洗浄し、（V_{0.99}Cr_{0.01}）₂O₃の単結晶を得た。

【0035】

<Si薄膜の作製>

上記で得られた単結晶を真空チャンバーのサンプルステージにセットし、余計なところに薄膜がつかないようにアルミホイルでマスクを作った。チャンバーを真空（1×10⁻⁵Pa程度）にし、サンプルを400℃で1時間加熱した。温度を保ったまま、高周波マグネトロンスパッタ（Ar圧：1Pa；出力：100W）によりn-Si薄膜を、上記で得られた単結晶上に、形成し、ヘテロ構造を有する素子A-3を得た。

【0036】

<評価>

上記で得られたヘテロ構造を有する素子A-3に銀ペーストを用いて金線をつけ、測定用試料を調製した。測定用システムに該試料を固定し、システムごと液体窒素ベッセルに入れ、自然温度勾配を利用して、I-V特性の温度依存性評価を行った。なお、I-V特性評価はアジレント社の半導体パラメータアナライザを用いて行った。得られた結果を図6及び図7、並びに表1に示す。なお、図7及び表1は、図6で得られたI-V特性曲線を多項式近似でフィッティングした結果である。

【0037】

【表 1】

表 1.

電圧	− 3 V	− 2 V	− 1 V	0. 2 V	1 V	2 V	3 V
抵抗比	6×10^4	3×10^4	2×10^4	8×10^2	8×10^3	5×10^4	4×10^4

【0038】

図 7 からわかるように、素子 A-3 は、動作温度が約 240 K 付近であり、この温度前後における抵抗比が 6×10^4 であることがわかる。したがって、本実施例により、動作温度時の ON/OFF 比が大きいサーミスタ素子を提供できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】 本発明のサーミスタ素子の代表的な構成例を示す図である。

【図 2】 図 1 の本発明のサーミスタ素子 1 の抵抗を測定する際の模式図である。

【図 3】 本発明の一態様によって p n 障壁が形成されることを説明する図である。

【図 4】 実施例 1 の素子 A-1 の電流－電圧特性（I－V 特性）の温度変化を示す図である。

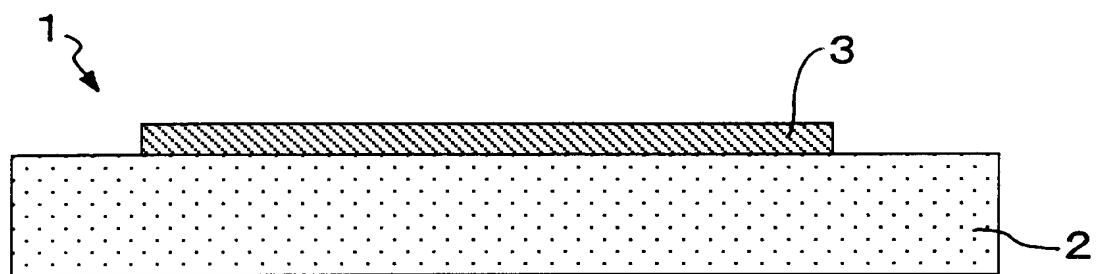
【図 5】 実施例 1 の素子 A-1 と比較例 1 の素子 A-2 との抵抗－温度曲線を比較した図である。

【図 6】 実施例 2 の素子 A-3 の電流－電圧特性（I－V 特性）の温度変化を示す図である。

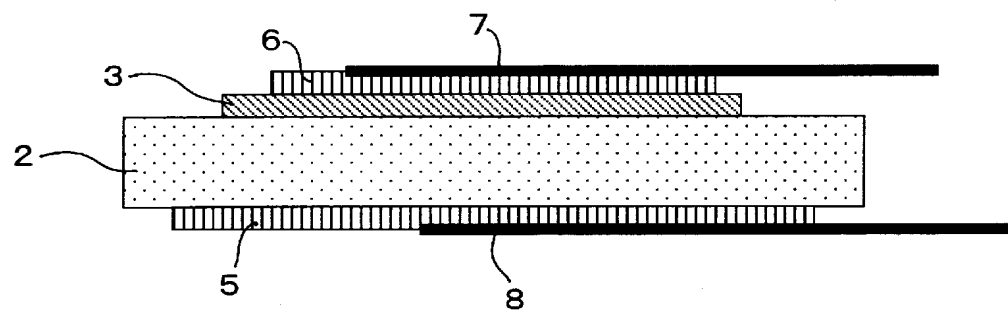
【図 7】 実施例 2 の素子 A-3 の抵抗－温度曲線を示す図である。

【書類名】 図面

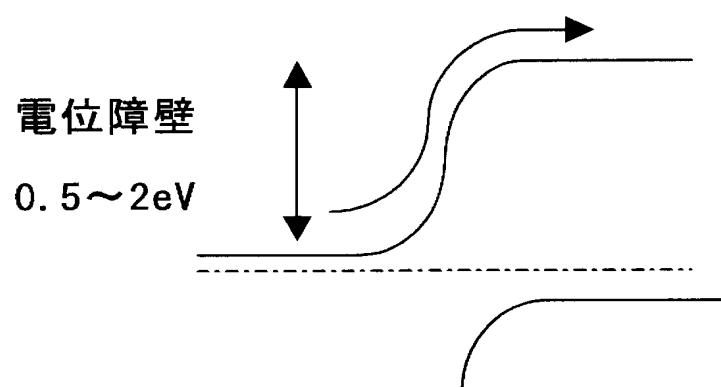
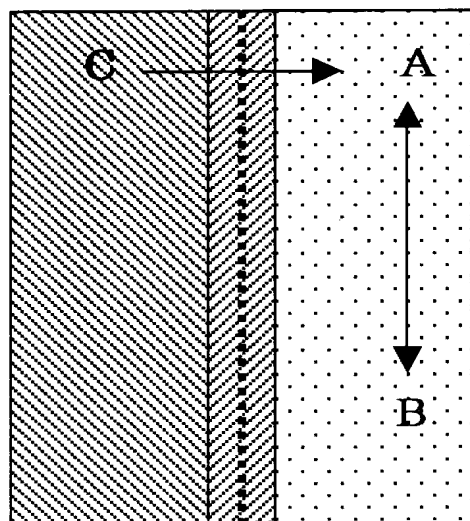
【図 1】

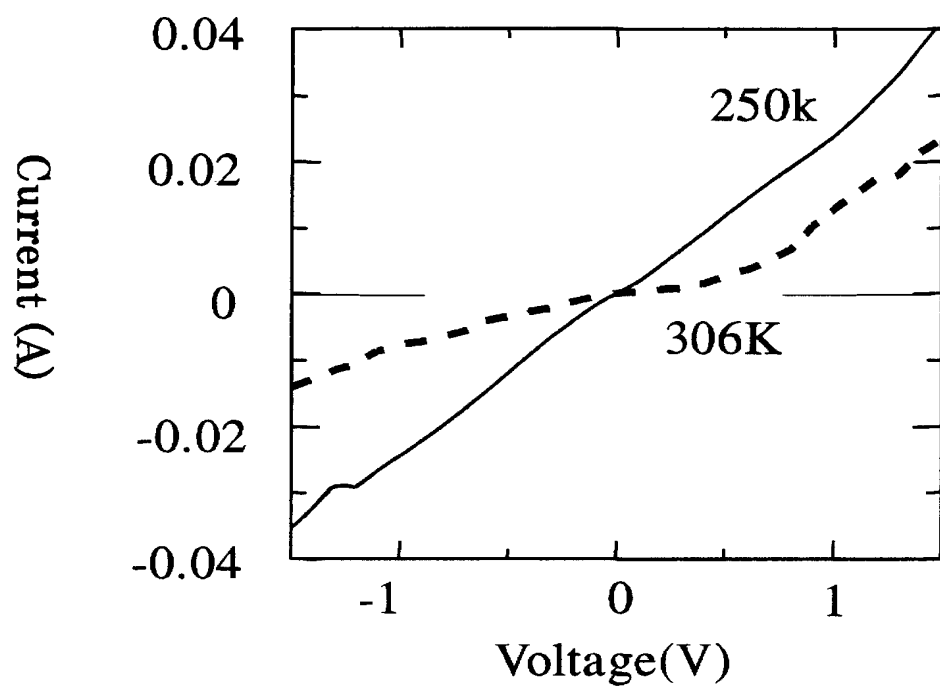


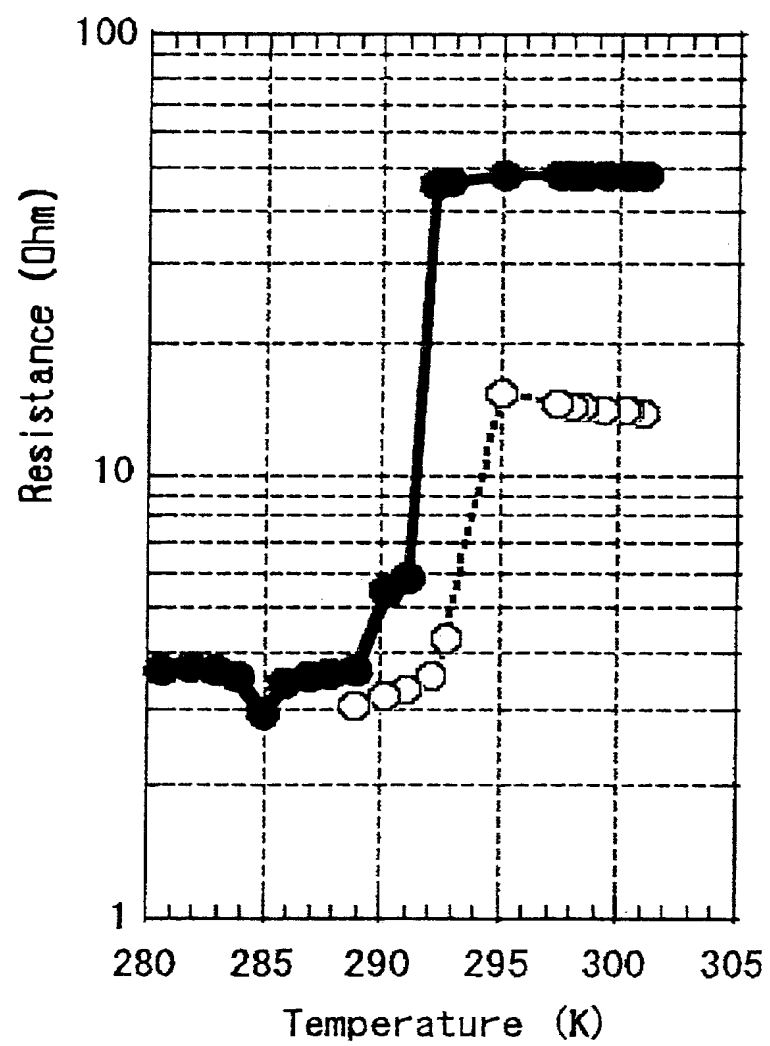
【図 2】



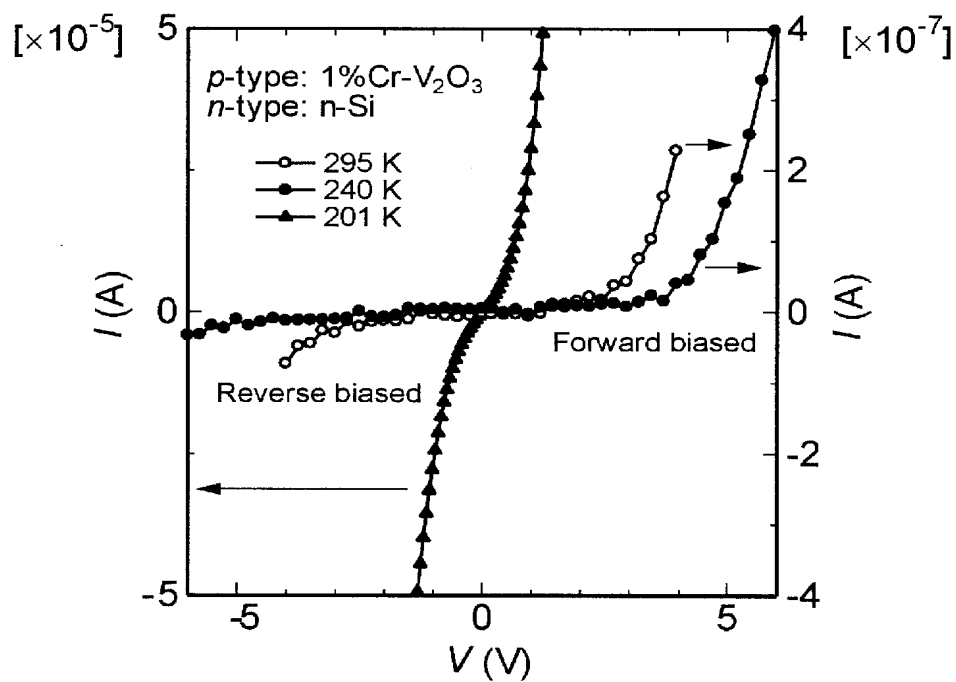
【図 3】





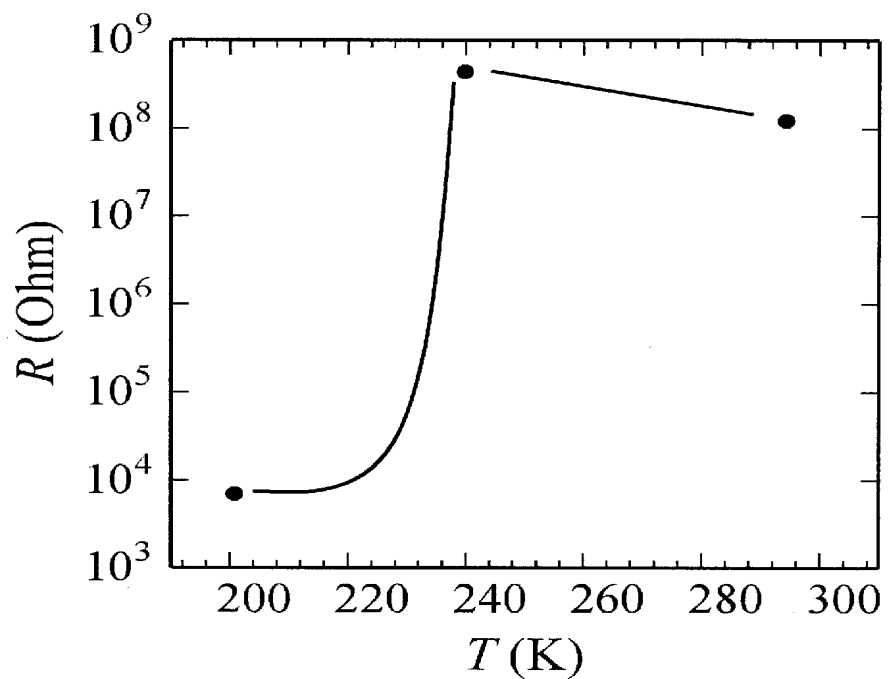


【図 6】



I-V characteristics of the hetero junction

【図 7】



へテロ接合の抵抗変化 ($V = -3$ V)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度に対しての高速応答性を有し、かつ動作温度時の ON/OFF 比が大きいサーミスタ素子の提供。

【解決手段】 正の抵抗温度係数を有する第 1 の物質からなる第 1 の層と、該第 1 の層に直接積層される第 2 の層であって半導性を有する第 2 の物質からなる第 2 の層とからなるサーミスタ素子であって、第 1 の物質が転移温度 T_{M-I} 前後において導電性から半導性又は絶縁性へと変化するに伴い、前記第 1 の層と第 2 の層との界面が p n 障壁へと変化する、上記サーミスタ素子により、上記課題を解決する。

【選択図】 なし

【書類名】	出願人名義変更届
【整理番号】	CAP03002
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 79818
【承継人】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀郡水口町日電3番1号
【氏名又は名称】	N E C S C H O T T コンポーネンツ株式会社
【承継人代理人】	
【識別番号】	100103447
【弁理士】	
【氏名又は名称】	井波 実
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	112738
【納付金額】	4,200円

出願人履歴

8 9 9 0 0 0 0 2 4

19990916

新規登録

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング6階

株式会社 先端科学技術 インキュベーションセンター

8 9 9 0 0 0 0 2 4

20040510

名称変更

東京都文京区本郷七丁目3番1号

株式会社東京大学TLO

5 0 4 2 2 3 7 5 4

20040610

新規登録

3 0 0 0 7 8 4 3 1

滋賀県甲賀郡水口町日電3番1号

NEC SCHOTT コンポーネンツ株式会社

5 0 4 2 2 3 7 5 4

20050304

名称変更

3 0 0 0 7 8 4 3 1

滋賀県甲賀郡水口町日電3番1号

エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社
5 0 4 2 2 3 7 5 4
20050304
識別番号の統合による抹消

3 0 0 0 7 8 4 3 1
滋賀県甲賀郡水口町日電3番1号
エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社
3 0 0 0 7 8 4 3 1
20050304
識別番号の二重登録による統合
5 0 4 2 2 3 7 5 4

滋賀県甲賀市水口町日電3番1号
エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社